

ÜBER DIE DARSTELLUNG VON THIOVANADATEN
DURCH SULFANOLYSE VON ORTHOVANADINSÄURE-TERT.-BUTYLESTER
IN GEGENWART VON BASEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Hans-Georg Bubam
aus Berlin

D 188

1968



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÜBER DIE DARSTELLUNG VON THIOVANADATEN
DURCH SULFANOLYSE VON ORTHOVANADINSÄURE-TERT.-BUTYLESTER
IN GEGENWART VON BASEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Hans-Georg Bubam
aus Berlin

D 188



1. Gutachter: Professor Dr. K. F. Jahr
2. Gutachter: Professor Dr. W. Schulze

Tag der mündlichen Prüfung: 20. MAI 1968

Tag der Promotion:

15. JULI 1968

Inhalt

I.	Einleitung und Problemstellung	1
II.	Die Sulfanolyse des Orthovanadinsäure- tert.-butylesters	
1.	Darstellung des Orthovanadinsäure- tert.-butylesters	3
2.	Beschreibung der Apparatur	3
3.	Versuchsdurchführung	5
4.	Sulfanolyse in Gegenwart verschiedener Basen	
a.	Sulfanolyse in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat	6
b.	Sulfanolyse in Gegenwart von Ammoniak	7
c.	Sulfanolyse in Gegenwart von Tetramethylammoniumhydroxid	8
d.	Sulfanolyse in Gegenwart von Tetraäthylammoniumhydroxid	9
e.	Sulfanolyse in Gegenwart von Tetrapropylammoniumhydroxid	10
f.	Sulfanolyse in Gegenwart von Tetra-n-butylammoniumhydroxid	11
5.	Analysenmethode	
a.	Kaliumsalz	12
b.	Ammonium- und Tetraalkyl- ammoniumsalze	13
III.	Infrarotspektren der durch Sulfanolyse erhaltenen Verbindungen	15

IV.	Weitere Untersuchungen der dargestellten Verbindungen	
1.	Röntgendiffraktogramme	23
2.	Lösungsversuche	25
3.	Schmelzpunkte	26
V.	Diskussion der Ergebnisse	26
VI.	Zusammenfassung	30
VII.	Anhang	32
VIII.	Literaturverzeichnis	36

I. Einleitung und Problemstellung

Das Oxid des fünfwertigen Vanadins ist amphoter, wie auch die Oxide anderer Elemente der fünften und sechsten Nebengruppe des Periodensystems in ihren höchsten Wertigkeitsstufen. In stark alkalischen Lösungen tritt das Vanadin(V) als VO_4^{3-} , in stark sauren als VO_2^+ auf. Die beim Übergang vom monomeren VO_4^{3-} zum hochkondensierten Vanadin(V)-oxidhydrat auftretenden kondensierten Zwischenprodukte, die Isopolyvanadate, sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, deren Ziel die Aufklärung von Größe und Bau der Isopolyanionen, sowie der Beziehungen der verschiedenen aggregierten Isopolyvanadate zueinander war. Der Zustand der Vanadate in wässriger Lösung wurde unter anderem mit Diffusions-, Dialyse-, EMK-, Leitfähigkeits-, spektrophotometrischen, salzkryoskopischen, Ultrazentrifugen- und Kernresonanzmessungen untersucht. An kristallisierten Vanadaten wurden neben der chemischen Elementaranalyse vorwiegend Röntgenstrukturuntersuchungen angestellt. Eine ausführliche Literaturübersicht über das Gebiet der Vanadate liefern G. Schwarzenbach und G. Geier (1), sowie K. F. Jahr und J. Fuchs (2).

Eine neuartige Methode zur Darstellung von polysauren Salzen entwickelten K. F. Jahr, J. Fuchs und Mitarbeiter (3). Die Hydrolyse von in organischen Lösungsmitteln gelösten Metallsäureestern liefert normalerweise Metallhydroxide bzw. -oxidhydrate. Die monomeren Metallsäureester kondensieren zu hochmolekularen Reaktionsprodukten. Bei dieser Kondensation treten die gleichen Zwischenstufen auf wie beim Ansäuern wässriger Metallatlösungen. Bei Anwesenheit von Basen oder Salzen in dem organischen Lösungsmittel lassen sich die Zwischenprodukte in Form von Polysäuresalzen abfangen. Die Methode ist von großer präparativer Bedeutung, denn es gelang, Salze von Polysäuren kristallisiert zu erhalten, die sich aus wässriger Lösung nicht dar-

stellen ließen. Darüber hinaus ist die Hydrolyse von Metallsäureestern in organischen Lösungsmitteln auch für die Strukturforschung von Wert, da es auf diese Weise möglich ist, Verbindungen darzustellen, die nur Konstitutionswasser und kein Kristallwasser mehr enthalten, und somit für die Verbindungen Strukturformeln anzugeben.

Nachdem die Einwirkung von Wasser auf zahlreiche Metallsäureester (Hydrolyse) studiert und auch die Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Vanadin- und Wolframsäureestern (Perhydrolyse) untersucht worden war, lag der Gedanke nahe, sich auch mit der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Metallsäureester zu beschäftigen (Sulfanolyse).

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, die Sulfanolyse von Orthovanadinsäure-tert.-butylester in Gegenwart geeigneter Basen zu untersuchen.

In Analogie zur Hydrolyse von Vanadinsäureestern, bei der mit Hilfe von Basen bzw. Salzen Polyvanadate erhalten werden, ist bei der Sulfanolyse von Vanadinsäureestern in Gegenwart von Basen die Bildung von Thio- und eventuell auch Thiopolyvanadaten zu erwarten.

Als erster erwähnte Berzelius (4) die Existenz von Thiovanadaten. Die erste ausführliche Untersuchung von Thiovanadaten lieferten G. Krüss und K. Ohnmais (5). Sie stellten folgende Verbindungen aus wässriger Lösung dar: $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$, $(\text{NH}_4)_4\text{V}_2\text{OS}_6$, $\text{K}_4\text{V}_2\text{OS}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{VOS}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{VO}_3\text{S} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, und eine Verbindung, der sie die Formel $\text{K}_8\text{V}_4\text{O}_{12}\text{S}_{12} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ gaben. J. Locke (6) erhielt bei Einwirkung von H_2S -Gas auf kristallisierte Vanadate Na_3VOS_3 und $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_2\text{S}_5$. L. Fernandes (7) berichtet die Präparation von Thiohexavanadaten: $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2\text{V}_6\text{S}_{18} \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, $(\text{CH}_3\text{N}_3)_4\text{H}_2\text{V}_6\text{S}_{18} \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Tl}_4\text{H}_2\text{V}_6\text{S}_{18} \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$. A. Buisine und G. Tridot (8) stellten durch Einwirkung von H_2S -Gas auf festes Natriummetavanadat NaVOS_2 dar.

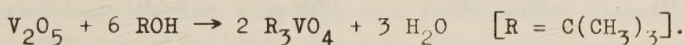
H. Brintzinger und H. Osswald (9) bestimmten die Anionen-

gewichte monomerer Thiovanadate durch Dialysemessungen. Einigen Forschergruppen (10, 11, 12) gelang die Röntgenstrukturaufklärung von Cu_3VS_4 , K_3VS_4 und $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$.

II. Die Sulfanolyse des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters

1. Darstellung des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters

Der Orthovanadinsäure-tert.-butylester wurde nach W. Prandtl und L. Hess (13) aus Vanadinpentoxid und tert.-Butanol dargestellt, gemäß der Reaktionsgleichung



50 g V_2O_5 (reinst, Merck) wurden mit 1 Liter tert.-Butanol (Riedel-de Haen) vier Stunden am Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde heiß durch eine Glasfritte vom nicht umgesetzten V_2O_5 abfiltriert. Überschüssiges tert.-Butanol wurde anfangs bei Normaldruck, dann im Vakuum abdestilliert. Die anschließende Vakuumdestillation bei $84^\circ/2$ Torr lieferte farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 46° .

Bei sämtlichen Sulfanolyseversuchen wurden Anteile einer Lösung von 35 g Orthovanadinsäure-tert.-butylester pro Liter wasserfreien Petroläthers (Siedefraktion $40^\circ\text{--}60^\circ$) eingesetzt.

2. Beschreibung der Apparatur

Durch den seitlichen Ansatz wurden in den Kolben K_1 (Abbildung 1) die erforderlichen Mengen der Vanadinsäureesterlösung und der Lösung der jeweiligen Base in einem geeigneten

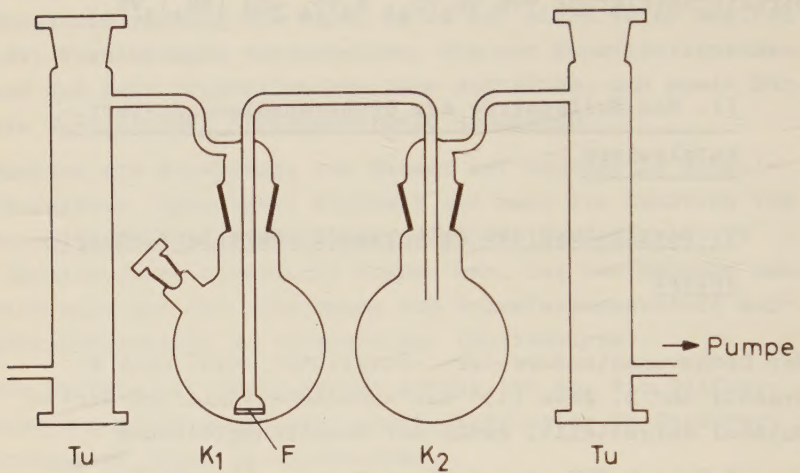


Abb. 1

ten Lösungsmittel gegeben. Die Lösung wurde durch die Glasfilterplatte F von eventuell ausgefallenen Stoffen mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe in den Kolben K_2 abgesaugt. Vor und hinter die Kolben waren mit CaCl_2 gefüllte Trockentürme (Tu) geschaltet, um das Eindringen von Feuchtigkeit zu vermeiden. Der Kolben K_1 wurde mehrfach mit wasserfreiem Petroläther gespült, der ebenfalls in den Kolben K_2 gesaugt wurde.

Der Kolben K_2 wurde aus der Apparatur gelöst, und mit Hilfe eines bis auf den Boden reichenden Einleitungsrohres wurde durch die in dem Kolben befindliche Lösung H_2S -Gas geleitet, das zuvor über „Sicapent“ (Schuchardt) und Magnesiumperchlorat (Merck) getrocknet worden war.

3. Versuchsdurchführung

Bei sämtlichen Operationen mußte auf Feuchtigkeitsschluß geachtet werden, um die sonst zwangsläufig neben der Sulfanolyse auftretende Hydrolyse zu vermeiden.

Die farblosen Lösungen der Base-Ester-Gemische färbten sich beim Einleiten von H_2S -Gas anfänglich gelb und weiter in schneller Folge über orange, hellrot, dunkelrot nach braun bis violett, wonach braunviolett bis schwarz gefärbte Feststoffe ausfielen, die nach dem Trocknen teilweise die Farbe änderten.

Die Niederschläge wurden zusammen mit den überstehenden Lösungen in verschließbare Zentrifugengläser gespült und abzentrifugiert. Die Lösungen wurden abdekantiert. Die Niederschläge wurden mehrfach mit Petroläther gewaschen und wieder zentrifugiert, bis die Flüssigkeit den Geruch nach Schwefelwasserstoff verloren hatte. Anschließend wurden die Niederschläge mehrfach mit wasserfreiem Äthanol gewaschen bzw. unter Durchleiten von trockenem Stickstoff ausgekocht, um überschüssige Base zu entfernen, und danach wieder zentrifugiert. Schließlich wurde noch zweimal mit Petroläther gewaschen und zentrifugiert. Die Substanzen wurden in Wägegläser übergeführt und je nach ihren Eigenschaften im Vakuum oder bei Normaldruck über KOH getrocknet.

Die Substanzen wurden in Mengen dargestellt, die jeweils für eine Analyse ausreichten; denn sie waren stark feuchtigkeitsempfindlich und daher zur Aufbewahrung nur unter großen Vorsichtsmaßnahmen geeignet. Außerdem sollte durch die wiederholte Darstellung deren Reproduzierbarkeit geprüft werden.

Bei den Fällungen in organischen Lösungsmitteln wurde keine Schwefelausscheidung bemerkt, die P. Souhay (14) erwähnt. Man darf daraus schließen, daß das Vanadin beim

Einleiten von H_2S -Gas nicht reduziert wird, sondern unverändert in fünfwertiger Form in den Niederschlägen vorliegt.

4. Sulfanalyse in Gegenwart verschiedener Basen

a. Sulfanalyse in Gegenwart von Kalium-tert.-butylat

Das benötigte Kalium-tert.-butylat wurde nach der Vorschrift von H. Feuer, J. W. Shepherd und Ch. Savides (15) dargestellt. In einem 500-ml-Kolben mit Y-Stück, Kühler und Trockenrohr wurden 300 ml tert.-Butanol, das vorher über Natrium destilliert worden war, mit Hilfe eines Ölbadetes am Rückfluß gekocht. 22 g Kalium wurden in kleinen Stücken zugegeben. Die Lösung wurde 16 Stunden am Rückfluß erhitzt. Danach wurde das überschüssige tert.-Butanol im Vakuum abgezogen. Der feste Rückstand wurde bei 6-7 Torr und 240° - 260° sublimiert.

Die berechneten Mengen an Kalium-tert.-butylat wurden in wenig Äthanol gelöst, das zuvor auf die übliche Weise (16) entwässert worden war. Da die äthanolische Lösung von Kalium-tert.-butylat nur begrenzt haltbar ist, wurde sie für jeden Versuch neu angesetzt. Es erwies sich als angebracht, pro 700 mg Orthovanadinsäure-tert.-butylester 550 mg Kalium-tert.-butylat einzusetzen.

Die durch Waschen mit Petroläther, Äthanol und wieder Petroläther nach der auf S. 5 beschriebenen Weise gereinigten Substanzen zeigten eine braunviolette Färbung, die auch nach dem Trocknen im Vakuum bei Raumtemperatur erhalten blieb.

Zur Kontrolle wurde in eine Lösung von Kalium-tert.-butylat in einem Gemisch von wenig Äthanol und viel Petroläther H_2S -Gas eingeleitet. Es fiel ein weißer Niederschlag aus, der sich bei Zugabe von weiterem Äthanol wieder löste.

Die Analysenwerte der Substanzen gibt Tabelle 1 wieder.

Ansatz	mg K	mg V	mg S	Verhältnis K:V:S
1	148,79	113,96	210,76	1,70 : 1 : 2,94
2	146,20	114,21	211,96	1,67 : 1 : 2,95
3	154,93	115,80	213,34	1,74 : 1 : 2,93
4	157,79	119,19	222,43	1,73 : 1 : 2,97
5	157,52	118,91	227,58	1,73 : 1 : 3,04

Tabelle 1

Bei den Ansätzen 4 und 5 wurde, im Gegensatz zu den übrigen Ansätzen, bei denen auf strengen Feuchtigkeitsausschluß geachtet wurde, das H_2S -Gas vor dem Einleiten in den Reaktionskolben mittels Durchleiten durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche mit Wasserdampf gesättigt. Überraschenderweise wirkt sich die Gegenwart von Wasser nicht auf die Analysenergebnisse aus. Die Substanzen zeigen in beiden Fällen gleiches Aussehen und Verhalten.

Als kleinstes ganzzahliges Verhältnis ergibt sich
 $K : V : S = 5 : 3 : 9$.

b. Sulfanalyse in Gegenwart von Ammoniak

Das als Base verwendete Ammoniak wurde in einer äthanolischen Lösung eingesetzt, die ca. 30 mg NH_3 pro Milliliter absoluten Äthanol enthielt. Die Lösung wurde durch Sättigen von Äthanol mit NH_3 -Gas und Verdünnen auf das doppelte Volumen hergestellt. Der Gehalt der Lösung an NH_3 wurde

titrimetrisch mit 0,1 n Salzsäure und Methylrot als Indikator bestimmt (17). Es wurden jeweils auf 875 mg Orthovanadinsäure-tert.-butylester 150 mg NH_3 eingesetzt.

Die nach dem auf S. 5 beschriebenen Verfahren gereinigten Substanzen waren violett gefärbt; nach dem Trocknen über KOH bei Normaldruck und Raumtemperatur besaßen sie eine graugrüne Färbung.

Die Analysenwerte der Substanzen zeigt Tabelle 2.

Ansatz	mg NH_4	mg V	Verhältnis $\text{NH}_4:\text{V}$	mg V	mg S	Verhältnis V:S
1	8,70	25,13	0,98 : 1	86,98	144,79	1 : 2,64
2	9,43	28,10	0,95 : 1	86,98	146,16	1 : 2,67
3	7,11	20,96	0,96 : 1	87,75	149,18	1 : 2,70

Tabelle 2

Als kleinstes ganzzahliges Verhältnis ergibt sich

$\text{NH}_4 : \text{V} : \text{S} = 3 : 3 : 8$.

c. Sulfanalyse in Gegenwart von Tetramethylammoniumhydroxid

Als Base wurde eine käufliche 0,1 n Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid in iso-Propanol/Methanol (Merck) verwendet. Es wurden jeweils 670 mg Tetramethylammoniumhydroxid auf 700 mg Orthovanadinsäure-tert.-butylester eingesetzt.

Die nach dem bereits beschriebenen Verfahren gereinigten Substanzen zeigten eine violette Färbung; nach dem Trocknen über KOH bei Normaldruck und Raumtemperatur waren sie

grün gefärbt.

Die Analysenwerte der Substanzen zeigt Tabelle 3.

Ansatz	mg $N(CH_3)_4$	mg V	Verhältnis $N(CH_3)_4 : V$	mg V	mg S	Verhältnis V:S
1	53,68	31,74	1,16 : 1	54,17	93,00	1 : 2,73
2	26,77	15,82	1,16 : 1	59,77	99,73	1 : 2,65
3	27,51	16,61	1,14 : 1	52,65	87,78	1 : 2,64

Tabelle 3

Als kleinstes ganzzahliges Verhältnis ergibt sich
 $N(CH_3)_4 : V : S = 7 : 6 : 16$.

d. Sulfanalyse in Gegenwart von Tetraäthylammonium- hydroxid

Die benötigte Base Tetraäthylammoniumhydroxid wurde entsprechend einer Vorschrift von R. H. Cundiff und P. C. Markunas (18) dargestellt. Da das Tetraäthylammoniumhydroxid erfahrungsgemäß recht unbeständig ist, wurde es für jeden Ansatz in der erforderlichen Menge neu hergestellt.

2 g Tetraäthylammoniumjodid (purissimum, Fluka) wurden in einer braunen Flasche in einem Gemisch von 50 ml absolutem Methanol und 50 ml absolutem Äthanol gelöst. Die Lösung wurde eine Stunde lang mit 2 g Ag_2O (Riedel-de Haen) geschüttelt. Danach wurde von den Feststoffen abzentrifugiert. Die Lösung enthält ca. 1080 mg Tetraäthylammoniumhydroxid, die auf 700 mg Orthovanadinsäure-tert.-butyl-

ester eingesetzt wurden.

Die nach der auf S. 5 beschriebenen Weise gereinigten Substanzen waren violett gefärbt; nach dem Trocknen über KOH bei Normaldruck und Raumtemperatur wiesen sie eine grüne Färbung auf.

Die Analysenwerte zeigt Tabelle 4.

Ansatz	mg $N(C_2H_5)_4$	mg V	Verhältnis $N(C_2H_5)_4 : V$	mg V	mg S	Verhältnis V:S
1	34,39	21,92	0,61 : 1	71,47	135,17	1 : 3,00
2	41,42	24,47	0,66 : 1	71,22	136,27	1 : 3,04
3	46,89	28,84	0,64 : 1	66,38	127,89	1 : 3,06

Tabelle 4

Als kleinstes ganzzahliges Verhältnis ergibt sich
 $N(C_2H_5)_4 : V : S = 2 : 3 : 9$.

e. Sulfanalyse in Gegenwart von Tetrapropylammonium- hydroxid

Das Tetrapropylammoniumhydroxid wurde nach dem Verfahren von R. H. Cundiff und P. C. Markunas (18) dargestellt. 15,8 g Tetrapropylammoniumjodid (purum, Fluka) wurden in einer braunen Flasche in 50 ml wasserfreiem Methanol gelöst. Die Lösung wurde eine Stunde lang mit 11 g Ag_2O (Riedel-de Haen) geschüttelt. Es wurde durch eine Glasfritte filtriert; der Rückstand wurde mit 100 ml Äthanol gewaschen. Zum Erhalt einer ca. 0,1 n Lösung wurde mit

350 ml Petroläther verdünnt. 1000 mg Tetrapropylammoniumhydroxid wurden auf 700 mg Orthovanadinsäure-tert.-butylester eingesetzt.

Die gereinigten Substanzen waren schwarzviolett gefärbt. Nach dem Trocknen über KOH bei Normaldruck und Raumtemperatur hatten sie eine dunkelgrüne Färbung.

Die Analysenwerte der Substanzen zeigt Tabelle 5.

Ansatz	mg $N(C_3H_7)_4$	mg V	Verhältnis $N(C_3H_7)_4 : V$	mg V	mg S	Verhältnis V:S
1	74,55	28,79	0,71 : 1	70,45	130,23	1 : 2,94
2	71,38	29,53	0,66 : 1	62,31	117,31	1 : 2,99
3	53,67	22,71	0,65 : 1	61,55	115,94	1 : 2,99

Tabelle 5

Als kleinstes ganzzahliges Verhältnis ergibt sich

$$N(C_3H_7)_4 : V : S = 2 : 3 : 9.$$

f. Sulfanalyse in Gegenwart von Tetra-n-butylammoniumhydroxid

Als Base wurde eine käufliche 0,1 n Lösung von Tetra-n-butylammoniumhydroxid in iso-Propanol/Methanol (Merck) verwendet. Es wurden jeweils 1900 mg Tetra-n-butylammoniumhydroxid pro 700 mg Orthovanadinsäure-tert.-butylester eingesetzt.

Die nach dem auf S. 5 beschriebenen Verfahren gereinigten Substanzen besaßen eine schwarzviolette Färbung; nach dem

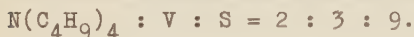
Trocknen über KOH bei Normaldruck und Raumtemperatur waren sie dunkelgrün gefärbt.

Die Analysenwerte zeigt Tabelle 6.

Ansatz	mg $N(C_4H_9)_4$	mg V	Verhältnis $N(C_4H_9)_4 : V$	mg V	mg S	Verhältnis V:S
1	77,11	24,26	0,67 : 1	61,49	118,69	1 : 3,07
2	73,47	23,73	0,65 : 1	64,60	122,12	1 : 3,00
3	83,41	26,93	0,65 : 1	64,60	122,81	1 : 3,02

Tabelle 6

Als kleinstes ganzzahliges Verhältnis ergibt sich



5. Analysenmethode

a. Kaliumsalz

Für den Fall des Kaliumthiovanadates gelang es, eine Analysenmethode zu entwickeln, die es erlaubte, Kalium, Vanadin und Schwefel nebeneinander aus einem Ansatz zu bestimmen.

Die zu analysierende Substanz wurde in einen Erlenmeyerkolben gegeben, der 5 ml eisgekühlte Natronlauge (25 %) enthielt. Durch einen aufgesetzten Trichter wurden der tiefroten Lösung in der Kälte 2 ml Brom (p. A., Riedel-de Haen) zugefügt. Unter häufigem Umschütteln ließ man die Lösung sich auf Raumtemperatur erwärmen. Danach wurden 2 ml Tetrachlorkohlenstoff (p. A., Merck) zugegeben, und der Kolben wurde über Nacht bedeckt stehen gelassen. Dann

wurde der Kolben erst eine halbe Stunde mit aufgesetztem Trichter, dann ohne Trichter unter mehrfachem Zusatz von konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt, bis alles Brom und CCl_4 vertrieben waren. Anregungen zu diesem Verfahren wurden H. Lux (19) entnommen.

Das bei der Oxydation von S^{2-} zu SO_4^{2-} zur vierwertigen Stufe reduzierte Vanadin verlieh der Lösung eine tiefblaue Farbe. Die Lösung wurde mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 5,2 gebracht. Das Vanadin wurde nun mit etwas Perhydrol (p. A., Merck) in die fünfwertige Form übergeführt (20). Überschüssiges Wasserstoffperoxid wurde verkocht. Die farblose Lösung wurde auf ein Volumen von 250 ml gebracht. Zu jeder Bestimmung wurden der Lösung 20 ml entnommen.

Die Bestimmung des Sulfates erfolgte gravimetrisch als BaSO_4 (19). Das Vanadin wurde in schwefelsaurer Lösung durch Titration mit Eisen(II)-sulfat-Lösung unter Verwendung von Natrium-N-methyl-diphenylamin-p-sulfonat als Redoxindikator bestimmt (21). Kalium wurde gravimetrisch durch Fällung mit Natriumtetraphenylborat in der Kälte bestimmt (22).

b. Ammonium- und Tetraalkylammoniumsalze

Versuche, die Fällung mit Natriumtetraphenylborat auch auf die Kationen der Ammonium- und Tetraalkylammoniumsalze anzuwenden, schlugen fehl; es gingen nämlich unkontrollierbare Basemengen bei der Oxydation des Schwefels verloren. Es mußte also eine Bestimmungsmethode angewendet werden, die durch die Flüchtigkeit der Basen nicht gestört wird. Die naheliegende Methode ist die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. Die Alkylammoniumbasen können zu diesem Zweck mit Selenreaktionsgemisch (Riedel-de Haen) und konzentrierter Schwefelsäure zu Ammoniak umgesetzt werden,

das dann nach Kjeldahl destilliert wird. Wurde die Analyse an Testsubstanzen nach der Methode des Houben-Weyl (23) durchgeführt, so ergaben sich schwankende Minderbeträge an NH_3 von bis zu 20 %. Es wurde deshalb eine modifizierte Methode entwickelt, die befriedigende Ergebnisse liefert.

Die Tetraalkylammoniumthiovanadate wurden im Kjeldahl-Kolben mit 3-4 ml konzentrierter Schwefelsäure übergossen. Ein sehr großer Überschuß an Selen-aktionsgemisch (10-15 g) wurde zugegeben. Der mit einem Trichter versehene Kolben wurde 2-3 Stunden kräftig erhitzt. Nach geringer Abkühlung wurden 5 Tropfen Perhydrol zugegeben. Die Schmelze wurde eine weitere halbe Stunde erhitzt. Nachdem der Kolben zur Hälfte mit Wasser gefüllt und an die Kjeldahl-Apparatur angeschlossen worden war, konnte das Ammoniak wie üblich (17) destilliert werden. Beim Ammoniumthiovanadat konnte die Kjeldahl-Destillation natürlich mit der unvorbehandelten Substanz durchgeführt werden.

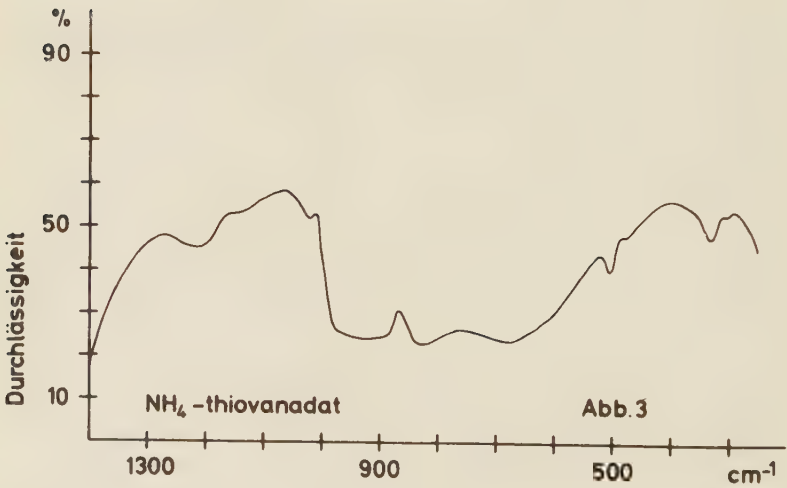
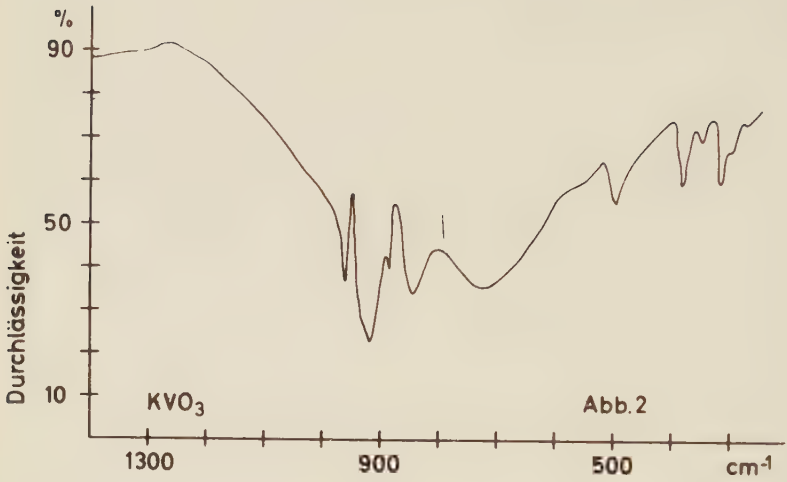
Es war nötig, im Rückstand der Destillation den Vanadin-gehalt zu bestimmen, um einen Bezugswert für die nach Kjeldahl ermittelte Stickstoffmenge zu erhalten. Es wäre nicht sinnvoll gewesen, den Stickstoffgehalt zur Einwaage der Substanz ins Verhältnis zu setzen, da die Thiovanadate nach dem Trocknen noch gewisse Lösungsmittelmengen enthielten.

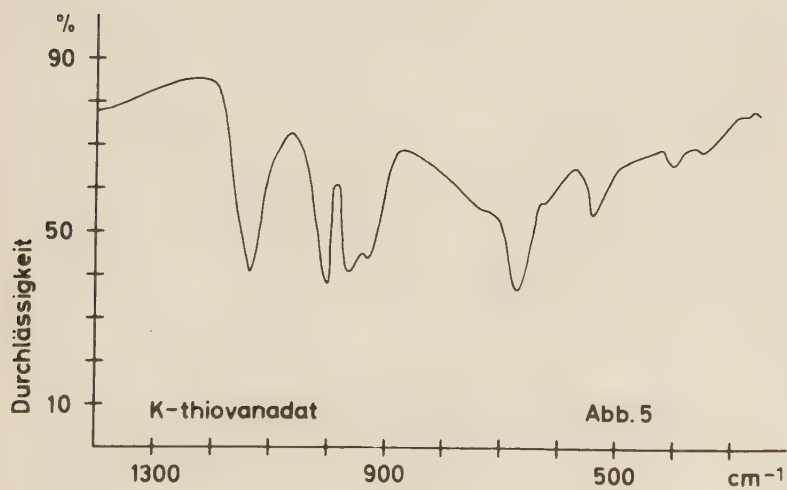
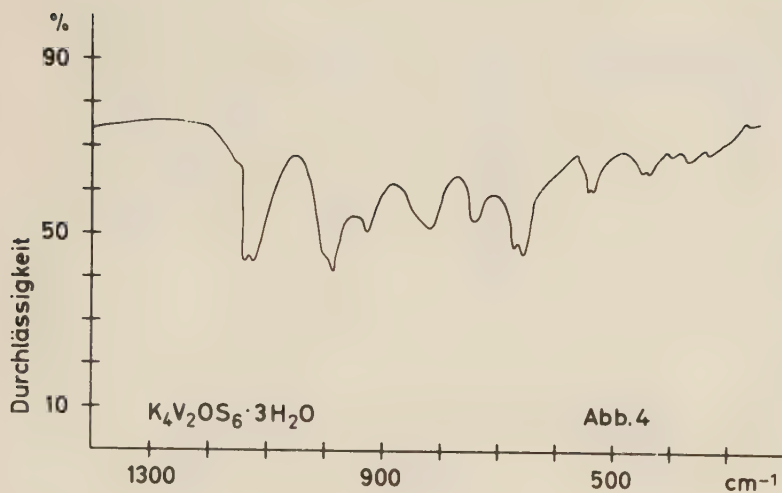
Zur Vanadinbestimmung wird der Rückstand der Kjeldahl-Destillation mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuert (pH-Wert ca. 2). Der in der Lösung befindliche unlösliche Anteil enthält noch Vanadin; deshalb wird die Lösung kurz aufgeköcht. Zu der filtrierten und abgekühlten Lösung werden einige Tropfen Perhydrol zugefügt. Mit Natronlauge wird ein pH-Wert von 5,2 eingestellt. Das überschüssige Wasserstoffperoxid wird verkocht. Anschließend kann der Vanadiningehalt der Lösung ferrometrisch bestimmt werden.

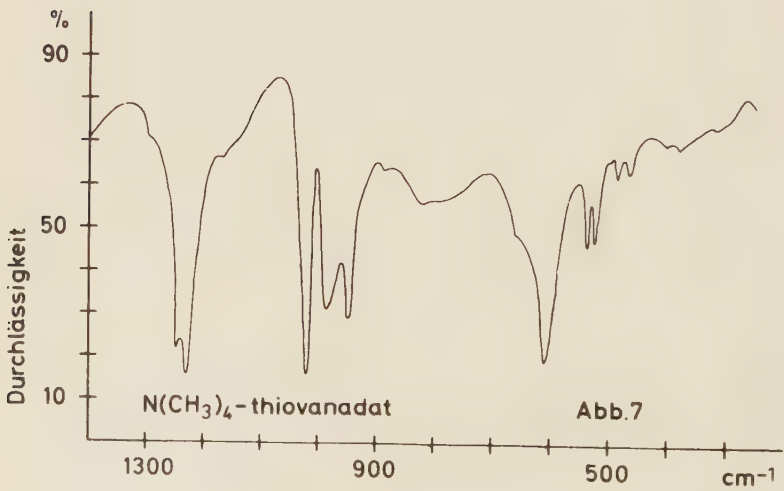
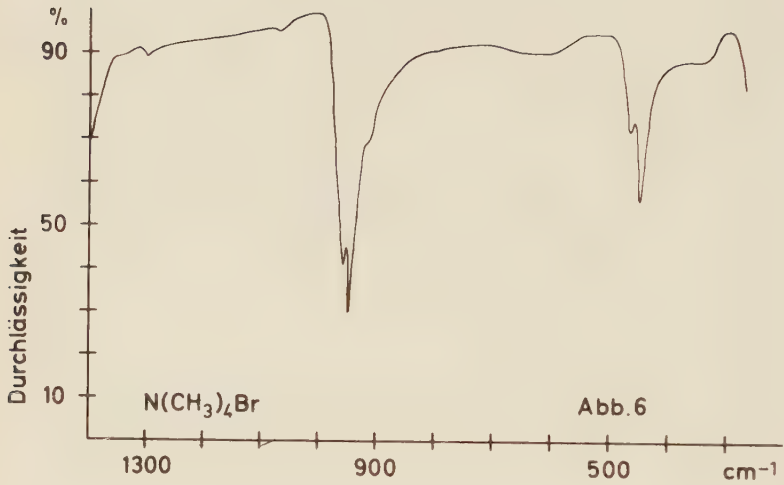
In einer gesonderten Probe wurden der Schwefel- und der Vanadiningehalt bestimmt. Dazu wurde die Substanz zusammen mit einem Überschuß an Natriumchlorat (ca. 3-4 g) in einem mit Trichter bedeckten Erlenmeyerkolben eisgekühlt. Nach einer halben Stunde wurden 10 ml eisgekühlte konzentrierte Salpetersäure zugegeben. Wenn die Reaktionspartner nicht genügend gekühlt sind, verläuft die Oxydation unter Feuererscheinung. Unter mehrfachem Umschütteln ließ man die Lösung sich auf Raumtemperatur erwärmen. Nachdem die Lösung über Nacht gestanden hatte, wurde sie eine halbe Stunde bedeckt und dann unbedeckt auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Salpetersäure vertrieben war. Das unterdessen reduzierte Vanadin wurde, wie auf S. 13 beschrieben ist, zur fünfwertigen Stufe oxydiert. Die Lösung wurde auf ein Volumen von 100 ml gebracht. Zu jeder Bestimmung wurden der Lösung 10 ml entnommen. Das Sulfat wurde wieder gravimetrisch, das Vanadin ferrometrisch bestimmt (vgl. S. 13).

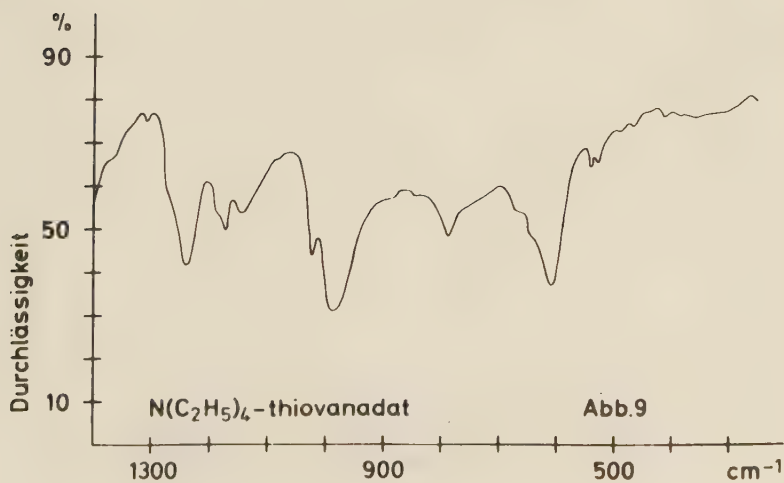
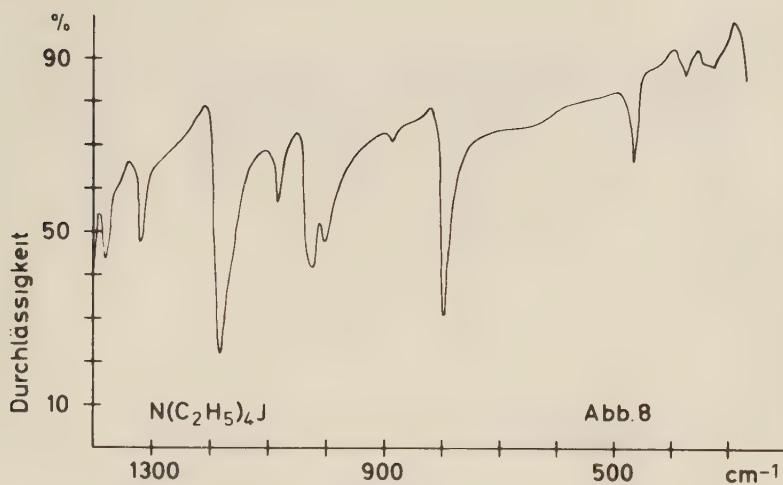
III. Infrarotspektren der durch Sulfanolyse erhaltenen Verbindungen

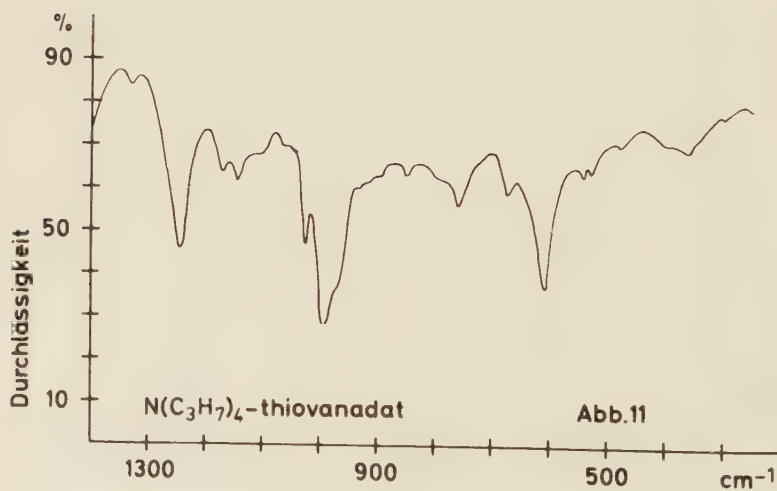
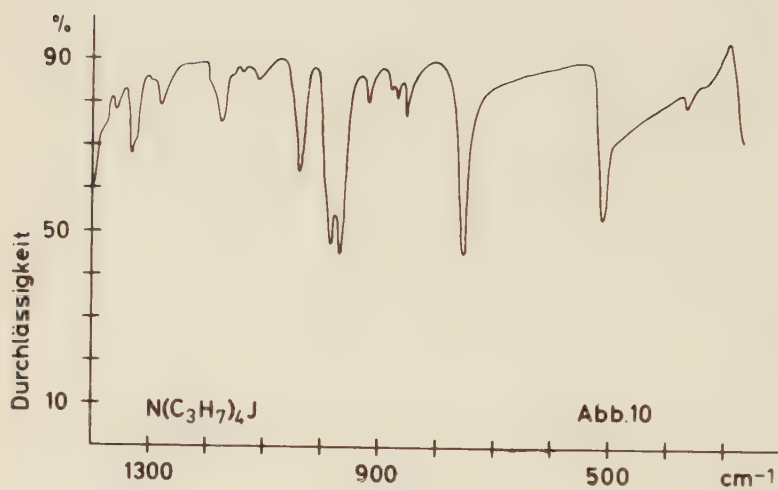
Die IR-Spektren der sechs durch Sulfanolyse erhaltenen Verbindungen wurden im Bereich von $200-4000\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Von besonderem Interesse ist das Gebiet der V-O- und V-S-Banden, das einem Wellenzahlbereich von $200-1300\text{ cm}^{-1}$ entspricht. Das IR-Spektrum des Kaliumthiovanadates (Abbildung 5) wurde verglichen mit dem des von G. Krüss und K. Ohnmais (5) beschriebenen $\text{K}_4\text{V}_2\text{OS}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Abbildung 4). Die Auswertung der Diagramme der Tetraalkylammoniumthiovanadate (Abbildungen 7, 9, 11, 13) wird dadurch erschwert, daß die organischen Kationen sehr bandenreiche Spektren aufweisen. Deshalb wurden zum Vergleich die Spektren der Tetraalkylammoniumhalogenide (Abbildungen 6, 8, 10, 12) aufgenommen. Außerdem wurde das IR-Spektrum von

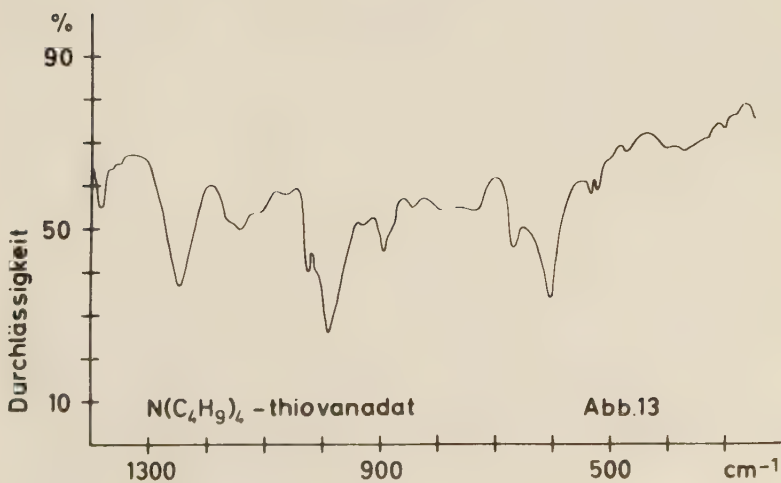
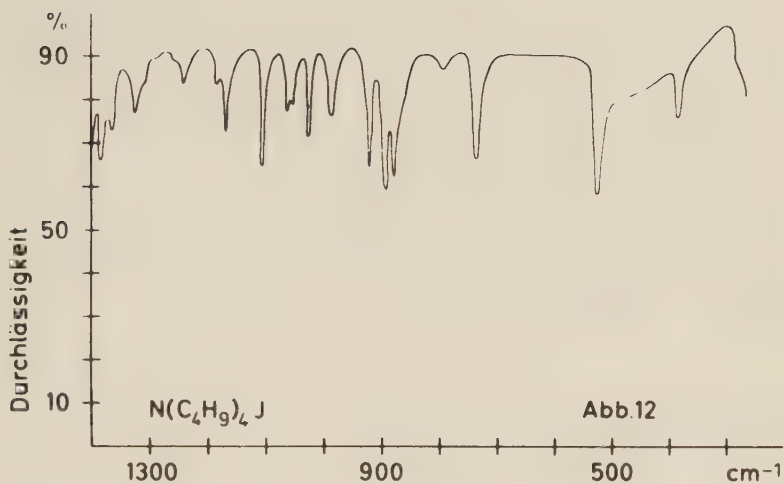












Kaliummetavanadat (Abbildung 2) zum Vergleich herangezogen.

Anhand der IR-Spektren kann man die sechs durch Sulfanolyse erhaltenen Thiovanadate in drei deutlich unterscheidbare Gruppen einordnen. Zwei dieser Gruppen sind durch jeweils eine Substanz vertreten: das Ammonium- bzw. das Kaliumthiovanadat. Der dritten Gruppe gehören die vier Tetraalkylammoniumthiovanadate an.

Das Ammoniumthiovanadat (Abbildung 3) zeigt ein recht uncharakteristisches Spektrum; es lag kein vergleichbares Spektrum einer anderen Substanz vor. Die ausgeprägtesten Banden liegen bei 674, 827, 900 und 1213 cm^{-1} .

Das Spektrum des durch Sulfanolyse dargestellten Kaliumthiovanadates (Abbildung 5) zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit dem des aus wäßriger Lösung erhaltenen $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Abbildung 4). Beide Spektren zeigen starke Banden bei 674 und 1000 bzw. 1001 cm^{-1} . Die besonders starke Bande des wasserfreien Kaliumthiovanadates bei 1140 cm^{-1} ist beim $\text{K}_4\text{V}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in die Banden 1133 und 1147 cm^{-1} aufgespalten. Die Banden bei 825 und 941 cm^{-1} in Abbildung 4 sind in Abbildung 5 nach 790 bzw. 926 cm^{-1} verschoben.

Die untereinander recht ähnlichen IR-Spektren der Tetraalkylammoniumthiovanadate (Abbildungen 7, 9, 11, 13) sind erheblich komplizierter als die des Kalium- bzw. Ammoniumthiovanadates. Diese Tatsache läßt sich mindestens teilweise auf die äußerst bandenreichen Spektren der organischen Kationen (Abbildungen 6, 8, 10, 12) zurückführen. Nachstehende Banden erscheinen bei allen Tetraalkylammoniumthiovanadaten, dagegen nicht bei den Kationen (zumindest nicht bei allen): 600-607, 666-673, 887-896, 985-993, 1022-1024 und 1240-1248 cm^{-1} . Außerdem enthalten alle Spektren der Tetraalkylammoniumthiovanadate im Wellenzahlbereich von 780-820 cm^{-1} mindestens eine Bande, während in diesem Gebiet nur das Tetraäthyl- und das Tetra-n-bu-

tylammoniumjodid Banden aufweisen.

In diesem Wellenzahlbereich und in dessen unmittelbarer Nähe zeigen auch das Ammonium- und das Kaliumthiovanadat, sowie das aus wäßriger Lösung gewonnene $K_4V_2OS_6 \cdot 3 H_2O$ deutliche Banden, während das Kaliummetavanadat (Abbildung 2) in diesem Gebiet keine Absorption aufweist. Auch im Bereich von $666-674\text{ cm}^{-1}$ tritt bei sämtlichen durch Sulfanalyse gewonnenen Thiovanadaten, sowie beim $K_4V_2OS_6 \cdot 3 H_2O$ Absorption auf, während das Spektrum des Metavanadates an dieser Stelle bandenfrei ist. Man kann daraus die Vermutung ableiten, daß die in diesen Abschnitten des Spektrums auftretenden Banden aus Schwingungen von V-S-Bindungen resultieren.

Die Spektrogramme wurden mit den Beckman Spektralphotometern IR 7, IR 10 bzw. IR 12 aufgenommen. Die handgemörserten Substanzen wurden in Mengen von 5-9 mg mit KBr bzw. CsBr gepreßt. Die Aufnahmen erfolgten nach dem Doppelstrahlverfahren im Meßbereich $200-4000\text{ cm}^{-1}$ bei 0-100 % Spreizung und den Geschwindigkeiten $80-20\text{ cm}^{-1}/\text{min}$.

IV. Weitere Untersuchungen der dargestellten Verbindungen

1. Röntgendiffraktogramme

Diffraktometeraufnahmen ergaben, daß die Thiovanadate neben amorphen auch kristalline Anteile enthielten (Abbildung 14). Die Aufnahmen sind recht uncharakteristisch. Die große Zahl der Reflexe läßt auf einen niedrigen Symmetriegrad schließen.

Die Gruppierung der Reflexe zwischen $22,5^\circ$ und 32° zeigt beim Tetraäthyl-, Tetrapropyl- und Tetra-n-butylammonium-

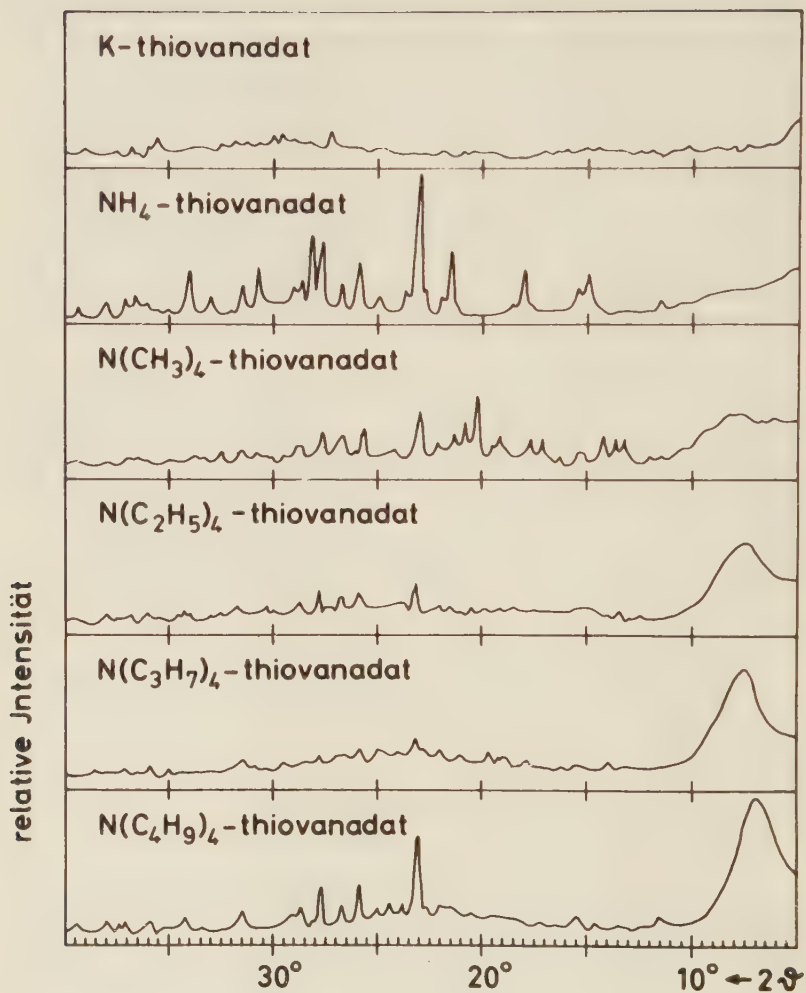


Abb.14

thiovanadat das Vorliegen von Isotypie. Die gleiche Reflexanordnung tritt auch beim Tetramethylammoniumthiovanadat auf, was trotz der auffallenden Unterschiede der Diagramme auf eine gewisse Ähnlichkeit des Zellaufbaues hinweist. Der stärkste Reflex des Tetra-n-butylammoniumthiovanadates bei 7° , der verbreitert auch bei den anderen Tetraalkylammoniumthiovanadaten auftritt, bedeutet möglicherweise, daß diese Salze eine Schichtstruktur aufweisen.

Die Aufnahmedaten der Diffraktogramme waren: Cu K_α -Strahlung, 30 kV, 30 mA, Monochromator, Szintillationszählrohr, Zählrohrgeschwindigkeit $1^\circ/\text{min}$, Zählrohrspannung 950 V, Winkelbereich 5° - 50° , Papiervorschub 1200 mm/h.

2. Lösungsversuche

Die eingehendsten Lösungsversuche wurden am Kaliumthiovanadat vorgenommen. Es löst sich leicht in Wasser und Laugen; allerdings kann man an dem raschen Verblässen der anfangs kirschroten Farbe der Lösung erkennen, daß das gelöste Salz der Zersetzung unterliegt. Weiter löst es sich in geringen Mengen in Methanol und Dimethylsulfoxid; auch diese Lösungen zersetzen sich allmählich. Unlöslich ist das Kaliumthiovanadat in Äthanol, Diäthyläther, Petroläther, Trichloräthylen, Chloroform, Acetonitril, Aceton, Methylisobutylketon und Dioxan. Das Ammoniumthiovanadat löst sich unter rascher Zersetzung in Wasser und Laugen. Das Ammonium- und die Tetraalkylammoniumthiovanadate lösen sich wenig in Dimethylsulfoxid. Methanol löst nur geringe Mengen an Tetra-n-butyl-, Tetrapropyl- und Tetraäthylammoniumthiovanadat, Aceton nur wenig Tetra-n-butyl- und Tetrapropylammoniumthiovanadat.

3. Schmelzpunkte

Während das Kalium- und das Tetramethylammoniumsalz bis 280° keine Veränderungen zeigen und beim Ammoniumthiovanadat bei 140° Zersetzung eintritt, schmelzen das Tetraäthyl- bei 110°-115°, das Tetrapropyl- bei 80°-85° und das Tetra-n-butylammoniumthiovanadat bei 90°-95°. Wahrscheinlich schmelzen diese Verbindungen unter Zersetzung.

V. Diskussion der Ergebnisse

Durch Sulfanalyse von Orthovanadinsäure-tert.-butylester in Gegenwart verschiedener Basen gelang die Darstellung von sechs Thiovanadaten; die durch Analysen ermittelten Verhältnisse von Basenkation : Vanadin : Schwefel zeigt Tabelle 7.

Basenkation (B ⁺)	Verhältnis B ⁺ :V:S
K ⁺	5 : 3 : 9
NH ₄ ⁺	3 : 3 : 8
N(CH ₃) ₄ ⁺	7 : 6 : 16
N(C ₂ H ₅) ₄ ⁺	2 : 3 : 9
N(C ₃ H ₇) ₄ ⁺	2 : 3 : 9
N(C ₄ H ₉) ₄ ⁺	2 : 3 : 9

Tabelle 7

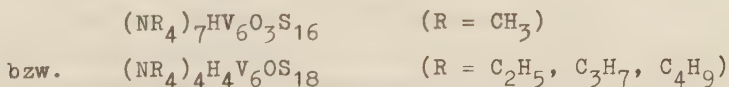
Die analytisch ermittelten Verhältnisse von Basenkation : V : S von fünf dieser Thiovanadate lassen sich durch die

Annahme deuten, daß in diesen Salzen Isopolyanionen mit einem Kondensationsgrad 3 oder einem Vielfachen von 3 vorliegen. Lediglich beim Tetramethylammoniumthiovanadat zeigen die Analysen, daß der kleinstmögliche Kondensationsgrad 6 ist.

Es stellt sich nun die Frage, ob alle sechs Thiovanadate von einheitlichem Kondensationsgrad sind, also 6 oder ein Vielfaches davon, oder ob sie von unterschiedlichem Kondensationsgrad sind, also 3 und 6 bzw. Vielfache davon. Die eindeutige Lösung dieses Problems durch Bestimmung der Anionengewichte scheiterte daran, daß es nicht gelang, ein Lösungsmittel zu finden, in dem die Substanzen ohne Zersetzung ausreichend löslich waren.

Die IR-Spektren der vier Tetraalkylammoniumthiovanadate zeigen untereinander eine so starke Ähnlichkeit, daß man wohl annehmen darf, daß alle vier Substanzen dem gleichen Typ angehören, eine Vermutung, die auch durch die Diffraktometeraufnahmen eher gestützt als widerlegt wird. Das würde bedeuten, daß nicht nur das Tetramethylammoniumthiovanadat einen Mindestkondensationsgrad von 6 besitzt, sondern auch die restlichen drei Tetraalkylammoniumthiovanadate.

Wahrscheinlich handelt es sich bei den Anionen der Tetraalkylammoniumthiovanadate um hexamere und nicht um noch höher kondensierte Teilchen. Vom Auftreten sechsfach aggregierter Thiopolyvanadate berichtet L. Fernandes (7), während P. Souhay (14) die Existenz von Thiometa- und -hexavanadaten bezweifelt. Die Zusammensetzung der Tetraalkylammoniumthiohexavanadate kann man wohl mit den folgenden Bruttoformeln beschreiben:



Natürlich läßt sich nicht ausschließen, daß eine unbekann-

te Menge Konstitutionswasser in den Salzen enthalten ist. Während beim Vanadin solche Anionenformen noch nicht beschrieben worden sind, treten bei den höheren Homologen des Vanadins, Niob und Tantal, ähnliche Gruppierungen auf. So wurden z. B. die Kristallstrukturen von $\text{Na}_7\text{H Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{K}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19} \cdot 16 \text{ H}_2\text{O}$ bereits aufgeklärt (24, 25). Den räumlichen Aufbau beider Verbindungen zeigt Abbildung 15.

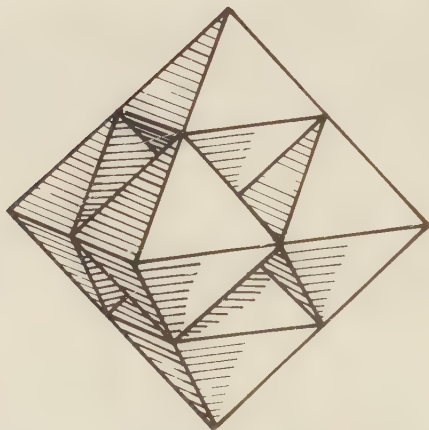
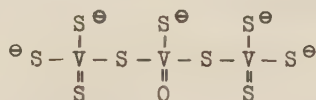


Abb. 15

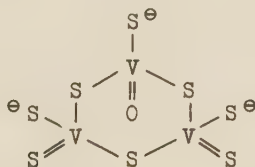
Die Mitte dieser hochsymmetrischen Komplexe bildet ein Sauerstoffatom. Bei Annahme einer ähnlichen Struktur für die Tetraalkylammoniumthiohexavanadate könnte man einen möglichen Grund für die Tatsache erkennen, daß in allen vier Salzen mindestens ein Sauerstoffatom nicht durch

Schwefel ersetzt wurde.

Die IR-Spektren des Kalium- und des Ammoniumthiovanadates unterscheiden sich sowohl untereinander als auch von denen der Tetraalkylammoniumthiohexavanadate. Das IR-Spektrum des durch Sulfanolyse dargestellten Kaliumthiovanadates hat eine gewisse Ähnlichkeit mit dem des aus wäßriger Lösung erhaltenen $K_4V_2OS_6 \cdot 3 H_2O$. Aufgrund dieser Tatsachen kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit vermuten, daß es sich beim Anion des Kaliumthiovanadates um ein kettenförmig aufgebautes Teilchen des Kondensationsgrades 3 handelt, dem man die Summenformel $K_5V_3OS_9$ zuschreiben müßte. Die Strukturformel des Anions würde dann möglicherweise folgendes Aussehen haben:



Eine Aussage über den Aufbau des Anions des Ammoniumthiovanadates ist besonders schwierig, weil einmal sein IR-Spektrum ziemlich uncharakteristisch ist und zum anderen keine vergleichbaren Spektren vorlagen. Man kann nur vermuten, daß es sich hierbei um ein trimeres Thiovanadat handelt, dem dann die Bruttoformel $(NH_4)_3H_2V_3O_2S_8$ und eine dem Kaliumsalz ähnliche Strukturformel zugeschrieben werden könnten. Es könnte auch ein ringförmiges Anion angenommen werden mit der Struktur



Dann müßte die Bruttoformel natürlich $(NH_4)_3V_3OS_8$ lauten.

Wie bei den Tetraalkylammoniumsalzen ist auch beim Kalium- und Ammoniumthiovanadat das Vorhandensein von Konstitutionswasser in den Molekeln nicht auszuschließen. Außerdem enthalten alle durch Sulfanolyse dargestellten Thiovanadate organisches Lösungsmittel.

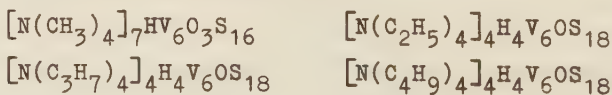
Mit großer Wahrscheinlichkeit darf angenommen werden, daß die in den IR-Spektren in den Wellenlängenbereichen von 666-674 und 780-820 cm^{-1} bei allen durch Sulfanolyse erhaltenen Thiovanadaten und beim $\text{K}_4\text{V}_2\text{OS}_6 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, dagegen nicht beim KVO_3 auftretenden Banden aus Schwingungen der V-S-Bindungen resultieren.

VI. Zusammenfassung

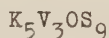
Im Zusammenhang mit den Untersuchungen von K. F. Jahr, J. Fuchs und Mitarbeitern (3) über die Hydrolyse und Perhydrolyse amphoterer Metallalkoxide sollte mit der vorliegenden Arbeit die Sulfanolyse von Orthovanadinsäure-tert.-butylester in Gegenwart verschiedener Basen untersucht werden.

Als Basen wurden Kalium-tert.-butylat, Ammoniak, Tetramethyl-, Tetraäthyl-, Tetrapropyl- und Tetra-n-butylammoniumhydroxid verwendet. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Lösungen der mit dem Vanadinsäureester gemischten Basen fielen stark gefärbte Substanzen aus, die durch chemische Elementaranalysen, Infrarotspektroskopie und Diffraktometermessungen charakterisiert wurden.

Es kann mit einiger Sicherheit angenommen werden, daß die Tetraalkylammoniumthiovanadate hexamer sind und daß sie folgende Bruttoformeln besitzen:



Das Anion des Kaliumthiovanadates ist wahrscheinlich kettenförmig aufgebaut und trimer, so daß ihm die Bruttoformel



zugeschrieben werden müßte.

Vom Ammoniumthiovanadat läßt sich mit Sicherheit nur das Verhältnis $\text{NH}_4 : \text{V} : \text{S} = 3 : 3 : 8$ angeben. Es wird vermutet, daß das Salz trimer ist und die Bruttoformel $(\text{NH}_4)_3\text{H}_2\text{V}_3\text{O}_2\text{S}_8$ bzw. bei Wasserabspaltung $(\text{NH}_4)_3\text{V}_3\text{OS}_8$ besitzt.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Thiovanadate wurden eigene Verfahren entwickelt, da die in der Literatur beschriebenen Analysenmethoden keine befriedigenden Resultate lieferten.

Die in den IR-Spektren aller untersuchten Thiovanadate in den Wellenlängenbereichen von 666-674 und 780-820 cm^{-1} auftretenden Banden konnten mit großer Wahrscheinlichkeit den V-S-Schwingungen zugeordnet werden.

VII. Anhang

zu Tabelle 1

mg Einwaage	mg K[B(C ₆ H ₅) ₄]	mg K	ml Fe(II)- Lsg.	mg V	mg BaSO ₄	mg S
572,5	109,1	148,79	3,589	113,96	122,8	210,76
592,6	107,2	146,20	3,600	114,21	123,5	211,96
588,1	113,6	154,93	3,650	115,80	124,3	213,34
602,1	115,7	157,79	3,757	119,19	129,6	222,43
604,7	115,5	157,52	3,748	118,91	132,6	227,58

Verhältnis K:V:S
1,70 : 1 : 2,94
1,67 : 1 : 2,95
1,74 : 1 : 2,93
1,73 : 1 : 2,97
1,73 : 1 : 3,04

Die mg-Mengen an K, V und S beziehen sich auf die gesamte Einwaage (entsprechend einem Lösungsvolumen von 250 ml), die Mengen an K[B(C₆H₅)₄], Fe(II)-Lösung und BaSO₄ dagegen jeweils auf eine Bestimmung (entsprechend einem Lösungsvolumen von 20 ml). Bei der Ausrechnung wurde demnach der Faktor 12,5 in Rechnung gesetzt. Der Faktor der 0,05 n Fe(II)-Lösung betrug bei Ansatz 1 0,9988, bei den übrigen Ansätzen 0,9962.

zu Tabelle 2

mg Einwaage	ml 0,1 n H ₂ SO ₄	mg NH ₄	ml Fe(II)- Lsg.	mg V	Verhältnis NH ₄ :V
106,0	4,82	8,70	9,88	25,13	0,98 : 1
123,0	5,23	9,43	11,05	28,10	0,95 : 1
92,2	3,94	7,11	8,24	20,96	0,96 : 1

mg Einwaage	ml Fe(II)- Lsg.	mg V	mg BaSO ₄	mg S	Verhältnis V:S
335,4	3,42	86,98	105,4	144,79	1 : 2,64
337,3	3,42	86,98	106,4	146,16	1 : 2,67
336,2	3,45	87,75	109,6	149,18	1 : 2,70

Der Faktor der 0,05 n Fe(II)-Lösung betrug 0,9984. Die Spalte „ml 0,1 n H₂SO₄“ gibt die bei der Kjeldahldestillation verbrauchte ml-Anzahl der vorgelegten 0,1 n Schwefelsäure an. Bei der Bestimmung des Verhältnisses V : S beziehen sich die mg-Mengen an V und S auf die gesamte Einwaage (entsprechend einem Lösungsvolumen von 100 ml), die Mengen an Fe(II)-Lösung und BaSO₄ dagegen jeweils auf eine Bestimmung (entsprechend einem Lösungsvolumen von 10 ml). Bei der Ausrechnung wurde demnach der Faktor 10 in Rechnung gesetzt.

Diese Angaben gelten auch für die folgenden Tabellen der Tetraalkylammoniumthiovanadate.

zu Tabelle 3

mg Einwaage	ml 0,1 n H_2SO_4	mg $N(CH_3)_4$	ml Fe(II)- Lsg.	mg V	Verhältnis $N(CH_3)_4$:V
185,6	7,24	53,68	12,48	31,74	1,16 : 1
98,5	3,61	26,77	6,22	15,82	1,16 : 1
103,7	3,71	27,51	6,53	16,61	1,14 : 1

mg Einwaage	ml Fe(II)- Lsg.	mg V	mg $BaSO_4$	mg S	Verhältnis V:S
322,2	2,13	54,17	67,7	93,00	1 : 2,73
345,5	2,35	59,77	72,6	99,77	1 : 2,65
315,3	2,07	52,65	63,9	87,78	1 : 2,64

zu Tabelle 4

mg Einwaage	ml 0,1 n H_2SO_4	mg $N(C_2H_5)_4$	ml Fe(II)- Lsg.	mg V	Verhältnis $N(C_2H_5)_4$:V
122,9	2,64	34,39	8,62	21,92	0,61 : 1
147,4	3,18	41,42	9,62	24,47	0,66 : 1
170,3	3,60	46,89	11,34	28,84	0,64 : 1

mg Einwaage	ml Fe(II)- Lsg.	mg V	mg $BaSO_4$	mg S	Verhältnis V:S
393,6	2,81	71,47	98,4	135,17	1 : 3,00
394,7	2,80	71,22	99,2	136,27	1 : 3,04
398,6	2,61	66,38	93,1	127,89	1 : 3,06

zu Tabelle 5

mg Einwaage	ml 0,1 n H_2SO_4	mg $N(C_3H_7)_4$	ml Fe(II)- Lsg.	mg V	Verhältnis $N(C_3H_7)_4 : V$
202,4	4,00	74,55	11,32	28,79	0,71 : 1
200,1	3,83	71,38	11,61	29,53	0,66 : 1
160,5	2,88	53,67	8,93	22,71	0,65 : 1

mg Einwaage	ml Fe(II)- Lsg.	mg V	mg $BaSO_4$	mg S	Verhältnis V:S
468,5	2,77	70,45	94,8	130,23	1 : 2,94
403,3	2,45	62,31	85,4	117,31	1 : 2,99
402,4	2,42	61,55	84,4	115,94	1 : 2,99

zu Tabelle 6

mg Einwaage	ml 0,1 n H_2SO_4	mg $N(C_4H_9)_4$	ml Fe(II)- Lsg.	mg V	Verhältnis $N(C_4H_9)_4 : V$
184,8	3,18	77,11	9,54	24,26	0,67 : 1
179,0	3,03	73,47	9,33	23,73	0,65 : 1
202,5	3,44	83,41	10,59	26,93	0,65 : 1

mg Einwaage	ml Fe(II)- Lsg.	mg V	mg $BaSO_4$	mg S	Verhältnis V:S
439,2	2,42	61,49	86,4	118,69	1 : 3,07
445,8	2,54	64,60	88,9	122,12	1 : 3,00
447,6	2,54	64,60	89,4	122,81	1 : 3,02

VIII. Literaturverzeichnis

- (1) G. Schwarzenbach, G. Geier
Helv. chim. Acta 46, 906 (1963)
- (2) K. F. Jahr, J. Fuchs
Angew. Chem. 78, 725 (1966)
- (3) K. F. Jahr, J. Fuchs, Mitarbeiter
Chem. Ber. 96, 2457 (1963); 96, 2460 (1963);
96, 2472 (1963); 98, 3582 (1965); 98, 3588 (1965);
98, 3600 (1965); 98, 3610 (1965)
- (4) J. J. Berzelius
Pogg. Annal. 22, 1 (1831)
- (5) G. Krüss, K. Ohnmais
Liebigs Ann. Chem. 263, 39 (1891)
- (6) J. Locke
Amer. chem. J. 20, 373 (1898)
- (7) L. Fernandes
Atti R. Acad. Lincei (Roma) 6 (8), 234 (1928)
- (8) A. Buisine, G. Tridot
C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 248, 558 (1959) und
Bull. Soc. chim. France 1961, 1158
- (9) H. Brintzinger, H. Osswald
Z. anorg. allg. Chem. 220, 172 (1934)
- (10) D. Lundqvist, A. Westgren
Svensk kem. Tidskr. 48, 241 (1936)
- (11) J. M. van den Berg, R. de Vries
Kon. Akad. Wetenschap. Amsterdam, Proc. Ser. B 67
(2), 178 (1964)
- (12) H. Schäfer, P. Moritz, A. Weiss
Z. Naturforsch. 20b, 603 (1965)
- (13) W. Prandtl, L. Hess
Z. anorg. allg. Chem. 82, 103 (1913)
- (14) P. Souchay
Polyanions et polycations, Gauthier-Villars, Paris
1963

- (15) H. Feuer, J. W. Shepherd, Ch. Savides
J. Amer. Chem. Soc. 78, 4364 (1956)
- (16) H. Lund, J. Bjerrum
Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 210 (1931)
- (17) G. Jander, K. F. Jahr, H. Knoll
Maßanalyse, W. de Gruyter & Co., Berlin 1963
- (18) R. H. Cundiff, P. C. Markunas
Analytic. Chem. 28, 792 (1956)
- (19) H. Lux
Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse,
J. F. Bergmann, München 1959
- (20) H. H. Willard, F. Fenwick
J. Amer. Chem. Soc. 45, 91 (1923)
- (21) J. Knop, O. Kubelková-Knopová
Z. analyt. Chem. 122, 183 (1941)
- (22) N. H. Furman
Standard Methods of Chemical Analysis, New York 1962
- (23) J. Houben, Th. Weyl
Methoden der organischen Chemie, Band II,
Analytische Methoden, Georg Thieme, Stuttgart 1953
- (24) I. Lindqvist
Ark. Kemi 5, 247 (1953)
- (25) I. Lindqvist, B. Aronsson
Ark. Kemi 7, 49 (1954)

Diese Arbeit wurde von Oktober 1964 bis August 1967
im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität
Berlin unter Leitung von Herrn Professor Dr. K. F. J a h r
durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich meinem verehrten Doktorvater,
Herrn Professor Dr. Karl Friedrich J a h r , für die
Anregung zu dieser Arbeit, sein ständiges Interesse und
seine materielle Unterstützung herzlich danken.

Herrn Dr. Joachim F u c h s danke ich für viele wert-
volle Hinweise und Diskussionen.

LEBENS LAUF

Am 20. 1. 1939 wurde ich, Hans-Georg Bubam, Sohn des Chemikers Dr. Walter Bubam und seiner Ehefrau Erna, geb. Bankus, in Berlin-Schöneberg geboren. Von 1945 bis 1949 besuchte ich nacheinander die Thomas-Münzer-Schule in Bad Frankenhausen (Thüringen) und die 16. und 10. Volksschule Berlin-Schöneberg. Im Oktober 1949 wurde ich in das Evangelische Gymnasium zu Berlin aufgenommen. Dort legte ich im März 1958 die Reifeprüfung ab.

Zum Sommersemester 1958 wurde ich an der Freien Universität Berlin immatrikuliert. Am 24. 2. 1961 legte ich die Diplomvorprüfung und am 5. 10. 1964 die Diplomhauptprüfung in Chemie ab. Meine Diplomarbeit „Über Molekulargewichtsbestimmungen an ‚Trimolybdat‘-Lösungen mit der Ultrazentrifuge“ fertigte ich im Institut für Anorganische Chemie unter der Leitung seines Direktors, Herrn Professor Dr. K. F. Jahr, an. Seit Oktober 1964 arbeitete ich, ebenfalls unter der Leitung von Herrn Professor Dr. K. F. Jahr, an der vorliegenden Dissertation.

Von Oktober 1963 bis Oktober 1964 war ich als studentische Hilfskraft und anschließend als wissenschaftlicher Hilfsassistent im Anorganisch-Chemischen Institut angestellt.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren und Dozenten: Bischoff, Broser, Franke, Jahr, Lassen, Lautsch, Lichte, Manecke, Mehnert, Plieth, Richter, Schenk, Schneider, Stranski, Ueberreiter, Vetter, Willgallis.

